

NOVELTY - The hologram comprises an optically polymerizable chemical compound, an optical initiator and a thermosetting epoxy oligomer which is bonded to a pigment sensitizer. DETAILED DESCRIPTION - The hologram comprises an optically polymerizable chemical compound, an optical initiator

BASIC-ABSTRACT:

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11161140 A

INT-CL-CURRENT: TYPE IPC DATE  
CIPF G03F7/027 20060101  
CIPS G03F7/029 20060101  
CIPS G03H1/02 20060101

APPLICATION-DATA: PUB-NO APPL-DATE APPL-DESCRIPTOR APPL-NO  
JP 11161140A N/A 1997JP-325032  
November 26, 1997

PATENT-FAMILY: PUB-NO  
JP 11161140 A  
PUB-DATE June 18, 1999  
LANGUAGE JA

PRIORITY-DATA: 1997JP-325032 (November 26, 1997)

PATENT-ASSIGNEE: TOPPAN PRINTING CO LTD[TOPP]

INVENTOR: ITO H; KUME M ; OE Y

TITLE: Hologram recording material for gifts and security applications, etc. consisting of an optically polymerizable chemical compound, an optical initiator, a sensitizer

COPYRIGHT 2011 DERWENT INFORMATION LTD

DERWENT-WEEK: 199935

DERWENT-ACC-NO: 1999-408873

and a soluble thermosetting epoxy oligomer which is ionically bonded to a sensitizer. The oligomer is capable of cationic polymerization and comprises at least glycidyl and a polar group. The optical compound has olefinic group(s) which is liquid at normal temperature and has a boiling point more than 100°C at normal pressure and is capable of radical polymerization. The optical initiator generates Brønsted or Lewis acid, and activates cationic, radical polymerization when exposed to radiation. The pigment sensitizer makes the light initiator sensitive to the visible region.

USE - Used as cover for magazine, gifts, credit cards, forgery prevention paper, etc.

ADVANTAGE - The hologram material has high sensitivity, chemical stability, good weather resistance, resolving degree, diffraction efficiency, transparency and long shelf life.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure is an explanatory drawing showing the composition of the hologram recording material. (1) Hologram recording material; (2) Substrate; (3) Sensitization layer; (4) Protective layer.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: HOLOGRAM RECORD MATERIAL GIFT SECURE APPLY CONSIST OPTICAL PIGMENT

DERWENT-CLASS: A89 G06 P84 V07

CPI-CODES: A05-A01E; A12-L02C; A12-L02E; G06-D; G06-E; G06-F03B; G06-F03D; EPI-CODES: V07-F02C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]

018 ; D01 D11 D10 D23 D22 D73 D42 F47; H0328; P0464\*R D01 D22  
D42 F47;  
H0237\*R; K9734; M9999 M2391; M9999 M2813;  
Polymer Index [1.2]  
018 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83  
F47 7A;  
G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32  
F30  
R00470 9523; P1898\*R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34  
F47;  
H0011\*R; H0328; H0237\*R; M9999 M2391; M9999 M2813;  
Polymer Index [1.3]  
018 ; ND01; Q9999 Q8640 Q8606; K9778 K9745; Q9999 Q9029;  
B9999 B4580  
B4568; B9999 B4728 B4568; B9999 B4397 B4240; K9847\*R K9790;  
B9999  
B3532 B3372; K9676\*R; K9574 K9483; B9999 B5447 B5414 B5403  
B5276;  
Polymer Index [1.4]  
018 ; S\* 6A; H0157;  
Polymer Index [1.5]  
018 ; D01 D12 D10 D11 D19 D18 D20 D23 D22 D75 D76 D78 D55 D51 D56  
D57 D59  
D61\*R D95 F08 F17 F00 I\* 7A; H0226;  
Polymer Index [1.6]  
018 ; D01 D11 D10 D50 D83 F70 R00278 23; G1401 G1398 G4024 D01  
D23 D22  
D31 D42 D50 D65 D75 D84 F39 E00 E11 R00842 540; D01 D23 D22 D31  
D41 D50  
D76 D85 N\* 5A R00916 10; A999 A475; A999 A771;  
Polymer Index [2.1]  
018 ; G0022\*R D01 D51 D53 G0817\*R D54; H0000; H0011\*R; L9999  
L2573  
L2506; L9999 L2528 L2506; K9847\*R K9790;  
Polymer Index [2.2]  
018 ; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D26 D58 D92  
F90 F41;  
H0000; L9999 L2573 L2506; K9847\*R K9790;  
Polymer Index [2.3]  
018 ; ND01; Q9999 Q8640 Q8606; K9778 K9745; Q9999 Q9029;  
B9999 B4580  
B4568; B9999 B4728 B4568; B9999 B4397 B4240; K9847\*R K9790;  
B9999  
B3532 B3372; K9676\*R; K9574 K9483; B9999 B5447 B5414 B5403  
B5276;  
Polymer Index [2.4]  
018 ; D01 D18\*R D61\*R; Fe 8B Tr; D01 F19 D23 D22 D76 D45; D01  
D18\*R  
D19 D18 D32 D76 D50 D61\*R D92 P\* 5A F\* 7A I\*; C999 C088\*R C000;  
C999

C293;  
Polymer Index [2.5]  
018 ; D01 D11 D10 D50 D83 F70 R00278 23; G1401 G1398 G4024 D01  
D23 D22  
D31 D42 D50 D65 D75 D84 F39 E00 E11 R00842 540; D01 D23 D22 D31  
D41 D50  
D76 D85 N\* 5A R00916 10; A999 A475; A999 A771;  
Polymer Index [3.1]  
018 ; P1707 P1694 D01;  
Polymer Index [3.2]  
018 ; ND01; K9676\*R; K9574 K9483; Q9999 Q7114\*R; K9712 K9676;  
Q9999  
Q8640 Q8606;

SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: 1999-121080  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1999-305248

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平11-161140

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	G 0 3 H 1/02	G 0 3 F 7/027	7/029
識別記号	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5
F 1	G 0 3 H 1/02		7/029

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-325032	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 11月26日	(72) 発明者	伊藤 浩光 東京都台東区台東 1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	久米 誠 東京都台東区台東 1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	大江 靖 東京都台東区台東 1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) [発明の名称] ホログラム記録材料

(57) [要約]

【課題】光開始剤の増感剤に用いられるイオン性染料がバインダーやモノマーが溶解する一般的な有機溶剤には解け難く、増感剤を適量混合できないためホログラム記録材料の感度の低下、また混合しても相溶性がないために凝集、析出する問題点を解決し、化学的安定性、例えば、耐光性、耐熱性、保存安定性に優れ、且つ感光性が高くしかも感光速度の大きなホログラム記録材料を提供する。

【解決手段】熱硬化性エポキシオリゴマー(A)と、光重合性化合物(B)と、光開始剤(C)と、色素増感剤(D)とからなるホログラム記録材料は、可視光領域にて増感可能なイオン性色素増感剤(D)が、熱硬化性エポキシオリゴマーの構造中にイオン結合していることにより、増感剤効率の向上、増感剤の揮発防止、ホログラム記録材料の高感度化および高解像度化や化学的安定化など優れた特性を示す。

るものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ホログラムは3次元立体像の再生

が可能であることから、その優れた意匠性、装飾効果か

ら書籍、雑誌等の表紙、POPディスプレイ、ギフトラ

に利用されている。また、ホログラムはサブリミナル

位での情報と等価であると言えることから、有価証券、

クレジットカード等の偽造防止用のマークなどにも利用

されている。特に体積位相型ホログラムは、ホログラム

記録媒体中に光学的吸収ではなく屈折率の異なる空間的

な干渉縞を形成することによって、像を通過する光ビー

ムを吸収することなく位相を変動することが出来るた

め、近年においては、ディスプレイ用途の他に、自動車

搭載用のヘッドアップディスプレイ(HUD)に代表さ

れるホログラム光学素子(HOE)への応用が期待され

ている。

【0003】ところで体積位相型ホログラム記録材料

は、可視発振波長を持つレーザー光に高感度で感光し、し

かも高い解像性を示すことが要求される。また、実際に

作製したホログラムの回折効率、再生光の波長再現性や

バンド幅(再生光バンドの半値幅)等の特性が、その使

用目的に合うことが要求される。特にHOE用ホログラ

ム記録材料には、回折効率が空間周波数5000~60

00本/mmで90%以上、再生光のバンドの半値幅

(バンド幅)が20~30nm、再生波長のバンド波長

は、撮影波長から5nm以内であることが望ましく、さ

らに、長期にわたって保存安定性に優れていることも必

要とされている。

【0004】ホログラム作製に関する一般的原理は、い

くつかの文献や専門書、たとえば「ホログラフィックテ

クスレベル」(社内順平編;産業図書)第2章に記載さ

れている。これらによれば、二光束のコヒーレントな一

般には、レーザー光の一方を記録対象物に照射し、それか

らの全反射光を受け取れる位置に感光性の記録媒体、例

えば写真用乾板が置かれる。記録媒体には、対象物から

の反射光の他に、もう一方のコヒーレントな光が、対象

物に当たらずに直接照射される。対象物からの反射光を

対象光、また直接媒体に照射される光を参照光といい、

参照光と対象光との干渉縞が画像情報として記録され

る。次に、作製されたホログラムを適切な照明下で観測

すると、照明光源からの光は、記録の際に対象物から記

録媒体に最初に到達した反射光の波面を再現するように

ホログラムによって回折され、その結果、対象物の実像

と似た物体像が三次元的に観測される。参照光と対象光

を同じ方向から記録媒体に入射させて形成されるホログ

ラムは透過型ホログラムとして知られている。一方、互

いに記録媒体の反対側から入射させて形成したホログラ

ムは、一般に反射型ホログラムとして知られている。透

過型ホログラムは、例えば米国特許第3506327号

公報、米国特許第3894787号公報などによって開示され

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 溶解可溶性で単位構造中にグリシ

ル基及びイオン性解離基を各々少なくとも1個以上有す

るカチオン重合可能な熱硬化性エポキシオリゴマーと、

(B) 常温、常圧で液体かつ常圧で沸点が100℃以

上であるラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を少

なくとも1つ以上有する光重合性化合物と、(C) 化学

作用放射線に露光されるとラジカル重合を活性化させる

ラジカル種及びカチオン重合を活性化させるアロクスラ

フド酸もしくはルイスメール酸を発生する光開始剤と、(D)

光開始剤を可視光領域にて増感可能なイオン性色素増感

剤とからなるホログラム記録材料において、

前記イオン性色素増感剤(D)が、熱硬化性エポキシオ

リゴマーの構造中にイオン結合で担持されていることを

特徴とするホログラム記録材料。

【請求項2】前記熱硬化性エポキシオリゴマー(A)

が、エポキシ当量400以上で且つ常温常圧で固体であ

ることを特徴とする請求項1に記載のホログラム記録材

料。

【請求項3】前記熱硬化性エポキシオリゴマー(A)が

非芳香族熱硬化性エポキシオリゴマーであることを特徴

とする請求項1または2に記載のホログラム記録材料。

【請求項4】前記熱硬化性エポキシオリゴマー(A)が

ビスフェノールA型エポキシオリゴマーであることを特

徴とする請求項1または2に記載のホログラム記録材

料。

【請求項5】前記光開始剤(C)が芳香族オニウム塩、

鉄アレーン錯体またはトリアジン化合物であることを特

徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のホログラ

ム記録材料。

【請求項6】前記光開始剤(C)がジアリールヨードニ

ウム塩であることを特徴とする請求項1ないし4のいづ

れかに記載のホログラム記録材料。

【請求項7】前記イオン性色素増感剤(D)がシアニン

色素であることを特徴とする請求項1ないし6のいづ

れかに記載のホログラム記録材料。

【請求項8】前記イオン性色素増感剤(D)がスクリ

リウム色素であることを特徴とする請求項1ないし6

のいずれかに記載のホログラム記録材料。

【請求項9】前記イオン性色素増感剤(D)が(チオ)

キサンチン色素であることを特徴とする請求項1ない

し6のいずれかに記載のホログラム記録材料。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、体積位相型ホログ

ラム形成に用いられるホログラム記録材料にかかり、可

視光、特にアルゴブルーサ光、或いは電子線に対して高

感度で、さらに耐候性及び保存安定性に優れ、かつ解像

度、回折効率、透明性などのホログラム特性値が良好な

ホログラムを提供するためのホログラム記録材料に関する

あるため、化学的安定でかつ高解像度、耐環境特性に優れているものの、ポリ-N-ヒニルカルバゾールは結晶化して非常に白化しやすく、透明性の再現性がある、また溶剤も限られてしまうという問題を有している。さらに、感度特性において、なお一層の向上が望まれている。

【0008】高感度で光硬化出来る材料として、3-ネトクワリソニル類とジアルキルヨードニウム塩との組み合わせから成る光開始剤を用いた光硬化樹脂組成物（特開昭60-8005号公報）、さらに、該光重合開始剤と相持重合体としてポリメタクリレートとを組み合わせたホログラム記録材料（特開平4-31590号公報）が提案されており、化学的に安定でかつ高解像度、高感度を有しているものの、湿式処理により空隙を形成させるため、再生波長のビーム波長のばらつきやビーム波長の半値幅の拡大、また、現像の際、膨潤溶液に拒絶ポリマーが若干溶解するため、現像むらが起き易いという問題を有している。さらに、ホログラム中に空隙が多数存在することから、耐熱性及び耐熱圧性に劣るとい

【0009】かかる問題に対して、湿式処理を伴わない1回の処理工程でホログラムの作製が可能なる光重合型ホログラム記録材料が、米国特許第3993485号公報および米国特許第3658526号公報で開示されている。前者は2つのタイプの感光材料があり、第1の例と

しては、反応性および屈折率の異なる2つの重合可能な不飽和エチレン性モノマーと光重合開始剤の組み合わせ、例えばシクロヘキシルメタクリレート、N-ヒニルカルバゾールおよびベンゾイルメチルエーテルからなり、これを2枚のガラス板に挟持し、二光束光学系で露光することによってホログラム記録できる感光性樹脂組成物である。また、第2の例としては、同程度の屈折率を持つ重合可能な不飽和エチレン性モノマーとそれが重合する際に架橋剤として働く不飽和エチレン性モノマー、および2つのモノマーと屈折率を異にする非反応性化合物と重合開始剤の4成分、例えばメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1-フェニルナフタレンおよびベンゾイルメチルエーテルからなり、第1例と同様にしてホログラムを作製することができ

る感光性樹脂組成物である。何れの感光性樹脂組成物を用いても、二光束によってできる干渉縞の光強度が強くなる部分でより反応性の高いモノマーの重合が進むと共に、モノマーの濃度勾配が生じ、反応性の高いモノマーは光強度の強い部分に、また反応性の低いモノマーあるいは非反応性化合物は光強度の弱い部分に拡散する。このようにして干渉縞が屈折率の差で記録され、体積位相型ホログラムが形成される。

【0010】しかしながら、従来のこのようなホログラム記録用感光性樹脂組成物にあっては、次のような問題点がある。すなわち、第1の例で示されたものは、反応

ているような公知の方法によって得ることができる。また、反射型ホログラムは、例えば米国特許第352406号公報に開示された公知の方法で作製できる。

【0005】像として形成されたホログラムを比較する値としては屈折率変動がある。これは、記録媒体に媒体となす角度が同じになるように二光束を照射し、回折格子を作製した時、その回折格子によって回折される入射光の割合すなわち回折効率並びに記録媒体の厚さより特定される値である。屈折率変動は、体積型ホログラムの露光部および未露光部、すなわち光が干渉して強め合う部分と弱め合う部分で生じる屈折率の変化の定量的尺度であり、コゲルニック（H. Kogelnik）の理論式（B. E. L. S. v. T. e. c. h. J., 48, 2909, (1969)）によって求めることができる。一般に、反射位相型ホログラムは透過型ホログラムに比べて解像度が高い、すなわち1mm当たりに形成される干渉縞の数が多く、そのため記録が困難であり、高い屈折率変動を得ることが難しい。

【0006】このような体積位相型ホログラムの記録材料としては、従来、漂白処理銀塩および重クロム酸セラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。重クロム酸セラチン系の感光材料は、その高い回折効率と低いノイズ特性によって、体積位相型ホログラムを記録するのに最も広く用いられる材料である。しかし、この感光材料は貯蔵寿命が短く、作製の度に調製しなければならぬ。また、湿式現像を行うため、ホログラム作製の際に必要なセラチンの膨潤および収縮過程においてホログラムの変形を伴う。このため、再現性が悪いという問題点も有している。また、銀塩感材は、記録後に煩雑な処理を必要とし、これもまた安定性および作業性の観点から満足できる感光材料ではない。さらに、これらの感光材料は、何れも耐環境特性、例えば耐湿度性、耐候性に劣るとい

【0007】これに対して、耐環境特性に優れ、かつ、高解像度、高回折効率などのホログラム記録材料の有すべき特性を備えた材料として、ポリ-N-ヒニルカルバゾールを用いたホログラム記録材料があげられる。例えば、架橋剤として環状シス-α-ジカルボニル化合物と増感剤からなるホログラム記録材料（特開昭60-45283号公報）、1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-無水-2,3-ジカルボン酸と色素からなるホログラム記録材料（特開昭60-227280号公報）、2,3-ノルボルナジエンとチオフラビンからなるホログラム記録材料（特開昭60-26080号公報）、チオフラビンとヨードホルムからなるホログラム（特開昭62-123489号公報）等が提案されている。これらのホログラム記録材料は、やはり湿式現像を必要とするため、煩雑な処理工程を必要とし、再現性に劣るとい

【0011】ポリ-N-ヒニルカルバゾールを主剤とした感光材料で

【0013】これに対して上記欠点の改良技術である特開平5-10799号公報によれば、上記特許における可塑剤の代わりに、カチオン重合性モノマーおよびカチオン重合開始剤を配合したものであり、ホログラム形成後に非反応性の可塑剤が残留する事による問題点は解決される。しかしながら、ホログラム形成後に定着のためにかなりの光照射を必要とすると共に、定着の際に低分子量のカチオン重合性モノマーが拡散するために、形成されたホログラムに歪が生じ、高い回折効率を得ることができない。また、従来技術同様に、これを保持する担体が熱可塑性樹脂であるため、耐熱性に劣る欠点を有している。さらに、保持するための担体として、熱可塑性樹脂を用いない系では、粘度が低いため基板に挟持しにくいことや厚膜を形成しにくいことなど、作業性および再現性に多い問題が残っている。

【0014】さらに、エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和エチレン性モノマーおよび光ラジカル重合剤からなるホログラム記録用感光性樹脂組成物が特開平5-94014号公報に開示されている。実施例を見る限り2種類のエポキシ樹脂が使用されているが、紫外線硬化性エポキシ樹脂を用いた場合には、ラジカル重合およびカチオン重合を別々の波長の光で行うなどの煩雑な作業を要すると共に、モノマーの拡散性を調整するために、前露光によって粘度を上げるなどの微調整を必要とし、作業性および再現性が困難である。また、熱硬化性エポキシ樹脂および硬化剤を用いた場合には、定着のためのエポキシ樹脂の硬化にかなりの紫外線硬化と加熱時間を要するため、作業性が非常に悪い。加えて、ここで開示された改良技術においては高い回折効率を得ることができない。かくして、ホログラム記録用の改良された光重合型ホログラム記録材料及び、それを用いた光学素子に対する必要性が存在している。

【0015】この点を考慮し、さらに改良されたホログラム記録材料として平7-261640号公報が開示されている。上記特許によれば常温常圧で固体のエポキシオリゴマーとエチレン性モノマーとの組合わせからなり、耐環境性、特に耐熱性に優れたホログラム記録材料が開示されている。

【0016】ところで、現在様々なタイプの感光性樹脂が使用化されているが、ケイ酸エステル系の感光性樹脂は最も古くから開発され、現在もプリン回路などの作製に使用されているフォトレジストである。一方シリル系のオリゴマーやポリマーは光硬化型の印刷インキ、ソルダーレジスト、プライフィルムなど多岐にわたって使用されている。これらは、いずれの場合にも、未増感状態で感度は低く、それぞれ、ケイ酸エステル系の有効な増感剤としては5-ニトロプロセナフテン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ヒノキサノール類、フントラキノン類などが添加されて

性の低いモノマーもある程度の重合が起こり、高い回折率変動が得られない。第2の例では、非反応性化合物である1-フェニルナフタレンがホログラム完成後も、低分子量の化合物として系内に存在し、保存安定性がない。また、何れの例においても低分子量の混合物であり、粘度が低い基板に挟持しにくいことや厚膜を形成しにくいことなど、作業性および再現性に多い問題が残っている。

【0011】後者の米国特許第3658526号公報は、ポリマーマトリックス中に光重合可能なエチレン性モノマーおよび光重合開始剤を配合したホログラム記録材料からなる安定なホログラムの製造方法を開示しており、化学作用放射線の1回露光によって、永久的な体積位相型ホログラムが得られる。形成されるホログラムは、引き続き化学作用放射線の全面照射によって、定着される。ここで開示されたホログラム記録材料は作業性や再現性などの点で多くの利点を与えようとするものであるが、その回折率は低い。このホログラム記録材料においては、完成したホログラムの屈折率変動は、0.001から0.003の範囲である。その結果、形成されたホログラムの再生像は限られた輝度しか持たない。ホログラム記録層を厚くすることによってある程度の輝度を持たせることも可能ではあるが、この解決方法は、製造者に対して多量のホログラム記録材料を使用させる結果になると共に、ある媒体、例えば車載用のヘッドアップディスプレイなどのような含ませガラス中に固定させて用いる場合などに支障をきたす。また、これによって形成されたホログラムは、一般に長時間保存によって回折効率の低下が起こることも留意されるべきである。

【0012】この米国特許第3658526号公報に開示されたホログラム記録材料の製造法も含めた改良技術として、米国特許第4942112号公報および米国特許第5098803号公報、また特開平2-30811号公報および特開平2-30822号公報が開示されている。熱可塑性樹脂、重合可能な不飽和エチレン性モノマーおよび光重合開始剤を基本組成とし、屈折率変動を向上させるために熱可塑性樹脂または重合可能な不飽和エチレン性モノマーのどちらか一方に芳香環を有する化合物を用いて屈折率差を持たせる工夫をしている。しかしながら、米国特許第3658526号公報で開示されているものと同様に、高分子量の樹脂をマトリックスマトリックスとして使用しているため、露光時のモノマーの拡散性が制限され、多くの露光量が必要となると共に高い回折効率を得ることができない。また、この点を改善するために、非反応性の可塑剤を添加しているが、この使用によって、形成されたホログラムの機械強度に問題点を有すると共に、非反応性である可塑剤がホログラム完成後も、低分子量の化合物として系内に存在し、保存安定性がない。これに加えて、これを保持する担体が熱可塑性樹脂であるため、耐熱性に劣る欠点を有している。

溶媒可溶性で単位構造中にグリシジル基及びイオン性解離基を各々少なくとも1個以上有するカチオン重合可能な熱硬化性エポキシオリゴマーと、(B) 常温、常圧で液体でかつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する光重合性化合物と、(C) 化学作用放射線に露光させるラジカル重合を活性化させるラジカル種及びカチオン重合を活性化させるフレンスラフ酸もしくはルイ酸を発生する光開始剤と、(D) 光開始剤を可視光領域にて増感可能なイオン性色素増感剤とからなるホログラム記録材料において、色素増感剤(D)が、熱硬化性エポキシオリゴマーの構造中にイオン結合で担持されていることを特徴とするホログラム記録材料である。

【0022】 請求項2に記載のホログラム記録材料は、請求項1の発明に基づき、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)が、エポキシ当量400以上で且つ常温常圧で固体であることを特徴とする。

【0023】 請求項3に記載のホログラム記録材料は、請求項1または2のいずれかの発明に基づき、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)が非芳香族熱硬化性エポキシオリゴマーであることを特徴とする。

【0024】 請求項4に記載のホログラム記録材料は、請求項1または2のいずれかの発明に基づき、熱硬化性エポキシオリゴマー(A)がビスフェノールA型エポキシオリゴマーであることを特徴とする。

【0025】 請求項5に記載のホログラム記録材料は、請求項1ないし4のいずれかの発明に基づき、光開始剤(C)が芳香族オニウム塩、鉄アレーン錯体またはトリアジン化合物であることを特徴とする。

【0026】 請求項6に記載のホログラム記録材料は、請求項1ないし4のいずれかの発明に基づき、光開始剤(C)がジアリールヨードニウム塩であることを特徴とする。

【0027】 請求項7に記載のホログラム記録材料は、請求項1ないし6のいずれかの発明に基づき、イオン性色素増感剤(D)がシアニン系色素であることを特徴とする。

【0028】 請求項8記載のホログラム記録材料は、請求項1ないし6のいずれかの発明に基づき、イオン性色素増感剤(D)がスチリリウム系色素であることを特徴とする。

【0029】 請求項9記載のホログラム記録材料は、請求項1ないし6のいずれかの発明に基づき、イオン性色素増感剤(D)が(チオ)キサンテン系色素であることを特徴とする。

【0030】 以下の実施形態を詳細に説明する。

図1は本発明のホログラム記録材料からなるホログラム記録用媒体1の構成を説明する概略図であり、図2はホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概略説明図で

(5)

いる。しかしながら感光性樹脂の塗布工程、プレス工程（さらにはボストベーク工程）において、低分子増感剤や安定剤がポリマーフィルム表面に染みだし、さらには大気中に昇華する場合もある。また塗膜硬化後のノルターレジスや他の表面被覆材料においては、その使用中に未反応の光重合開始剤が表面に析出することがある。このような現象は感光性樹脂の感度や作業性の再現性を低下させるばかりでなく、作業環境の悪化や部品の信頼性の低下をまねくこととなる。

【0017】近年、これらの問題を解決する方法の1つとして、増感剤の高分子化が研究されてきている。増感剤の高分子化は、有機化合物の光化学反応においては、反応系からの生成物の単離や精製の簡便さ、増感剤の回収や再利用及び増感剤効率の向上の面から、また感光性樹脂においては、増感剤の揮発防止、ポリマーの高感度化および高解像度化の観点から、さらに他の高分子材料への応用においては、材料特性の向上やポリマーの安定化などの理由から、増感剤の高分子化とその活用が注目されている。最近の高分子増感剤の研究では、単純な増感剤の高分子化に留まらず、その導入率をコントロールしたり、反応場を設計することにより、低分子増感剤と比較しても、優れた増感効果を示す高分子増感剤や反応系が見いだされ始めている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のホログラム記録材料を含め、従来開示されたホログラム記録材料は、ホログラムを得るための記録媒体作製時に、適当な溶媒でポリソルターやモノマー、開始剤系を均一に溶解するか、或いは溶媒を用いずにモノマー等の液体組成成分でポリソルターや開始剤系等の固形組成成分を溶解させて均一にする必要がある。ポリソルターやモノマーは一般的に有機溶媒に溶解するものの、水やアルコール系溶媒には溶解するものの、ポリソルターやモノマーが溶解する一般的な有機溶剤には少々解けるか、全く解けないものが殆どであるため、増感剤を適量混合することかてきず、得られる感材の感度が低下する問題点を有しており、また、それらを混合しても相溶性がないために凝集、析出してしまふ問題点がある。

【0019】本発明はこのような問題点に着眼してなされたもので、その課題とするところは化学的安定性、例えば、耐光性、耐熱性、保存安定性に優れ、且つ感光性が高くしかも感光速度の大きなホログラム記録材料を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。

【0021】すなわち、請求項1記載の発明は、(A)

例えは、シクロペンタノール、シクロペンタノール、トリシクロペンタノール等のモノ、或いはジ（×タ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。また、好ましくは、ポリエチレントリコロールジ（×タ）アクリレートまたはポリプロピレントリコロールジ（×タ）アクリートを挙げることができるが、これらに限定される

【0034】本発明の成分(C)化学作用放射線に露光されるとラジカル重合を活性化させるラジカル種及びカチオン重合を活性化させるフレイストッフ酸もしくはル

イ大衆を発生する元開始剤として、J. Photopol. Sci. Technol., 2, 283 (1989)に記載される化合物、例えば鉄アレン錯体、トリプロゲノキシル置換一トリアジン、ヨードニカ塩、スルホニカ塩、シアノニカ塩、セリノニカ塩アルミニカ塩等を幸けることが多きが、中でもシリールヨードニカ塩が好まし

[illegible]

【0035】本発明の成分(D)光開始剤を可視光領域にて増感可能なイオン解離性色素増感剤としては、(チオ)キサンテン系色素、シアニン系色素、スフアリウム系色素、アチリル系色素、ロータリウム系色素等を挙げることができると。

【0036】まず、(イオ) キチナン素由来の具体例として、ロ-タミン110、ロ-タミン123、ロ-タミン6G、ロ-タミン116、ロ-タミンB、ロ-タミン19、フルオリゼン、エオレン、エリスロレン、ロ-スルナル、アクリロレンK3B、ヒコレンG、ロ-タミンサルツハG、C、I、ヘーグレット1、ロレン2G、ロ-タミン4G、C、I、ヘーグレット10、ロ-タミン120F、C、I、アムレット52、ロ-タミンSなどを挙げることで、  
 だが、これらに限定されるものではない。

【0037】また、シニア茶業会の員名例として、日本茶色研研究所製のNK-863、NK-3989、NK-719、NK-6、NK-85、NK-1046、NK-723、NK-1538、NK-2203、NK-1952、NK-1420、NK-2610、NK-76、NK-382、NK-1056、NK-616、NK-716、NK-5、NK-138、NK-741、NK-1836、NK-3988、NK-50

97

【0031】本発明で用いる成分(A)は、溶解可能な成分(A)の構造中にグリシジル基及びビオキシ性解離基を各少なくとも1個以上有するカチオン重合可能な熱硬化性エポキシオリゴマーは、通常の熱硬化性エポキシオリゴマーにイオン性解離基を導入することによって得ることができ、この通常の熱硬化性エポキシオリゴマーとして

[illegible]

【0032】また、イオン性解離基としては、カルホキシル基、スルホン基、フミノ基、ホスホン基、塩基、スルホニウム塩基及び各種金属イオン含有基等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。これらのイオン性解離基を上記のエポキシイソイマーンに導入する方法は、イオン性解離基を有する化合物とエポキシイソイマーンとの反応により得ることができる。

【033】本疑問で用いる成分(B)ラジカル重合可能な光重合性化合物としては、構造単位中にエチレン性の不飽和結合を少なくとも1個以上含むものであり、1官能であるビニルモノの他に多官能ビニルモノや二官能ものであり、またこれらの混合物であってもよい。

[illegible]

リコール、トリクロロエチレンリコール、トリクロロエチレン、  
シクロコル、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロ  
パンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペン  
タンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-  
デカジオール、トリメチロプロパペン、ペンタエリ  
タリトール、シメクタエリタリトール、ソルビトール、  
マニトールなどのシあるいはポリ(メタ)アクリル酸  
エステル類、あるいは、脂環式ポリエポキシ化合物、

Δ ヨーヅト、2-[[3-アリル-5-[[2-(1-エチル-4(1H)-キノリニリチン]エチリチン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリチン]×ナル]-3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリウム フロミト等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】このように本発明によれば、イオン性色素増感剤をバインダーである熱硬化性エポキシオリゴマーに相持させることにより、このイオン性色素増感剤のエ

ポキシオリゴマー、モノマー、溶剤等に対する相溶性が上がり、より一層のホログラム記録材料の高感度化を達成することができる。

【0042】さらに本発明のホログラム記録材料には、必要に応じて熱重合禁止剤、連鎖移動剤、酸化防止剤な

どの添加物を加えることもできる。

【0043】上記のこれらの各成分を適宜選択し、任意の割合で混合して得た感光液をスピンコート、ロール

コート、バクターなどの公知の塗工手段を用いて、ガラス板やポリカーボネート板、ポリメチルメタク

リレート板、ポリエチレンアルカールなどの基板2上に皮

膜形成し、ホログラム記録用媒体1を作製する。この

時、感光層3上には酸素遮断膜として保護層4を設けて

も良い。保護層4には、例えば上記の基板2と同等なも

の、あるいはポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩

化ビニリチン、ポリビニルアルコールまたはポリエチレ

ンチアクリレートなどのフイルムやガラスなどを用いる

ことができる。なお、感光液を塗布する際には、必要に

応じて適当な溶剤で希釈しても良いが、その場合には基

板上に塗布した後には、乾燥を要する。

【0044】図2は反射型ホログラム撮影用の二光束光

学系を説明する概略図であり、レーザーから発振された

レーザー光6は、ミラー7、ビームスプリッター8、スベ

イシヤルツァイルター9、レンズ10を介して本発明のホ

ログラム記録材料からなるホログラム記録用媒体1に照

射される。なお、本発明は、詳細な説明及び図示をしな

いが透過型ホログラムの作製についても同様に可能であ

り、これにより優れたホログラム特性を有する透過型ホ

ログラムを得ることができる。

【0045】本発明のホログラム記録材料に適した光源

としては、ヘリウム-カドミウムレーザー、アルゴンレ

ザー、クリプトンレーザー、ヘリウム-ネオンレーザー

などを利用できるが、これに限定されることはない。

【0046】以下、具体的な実施例により本発明をさらに

詳細に説明する。

<実施例1>熱硬化性エポキシオリゴマー（商品名「エ

ピコート1007」油化シェルエポキシ社製）100

8、N,N-ジメチルホルムアミド200gに溶解し、

無水コハク酸7gとピリジンを加え、均一になるまで攪

拌した。さらに60℃で2時間加熱した。放冷後、メタ

322、NK-2764、NK-3620、NK-39

62、NK-3618、NK-1210、NK-215

0、NK-734等を挙げることができるが、これらに

限定されるものではない。

【0038】また、スチリル系色素の具体例とし

ては、日本感光色素研究所製のNK-3912、NK

-3892、NK-3905、NK-2848、NK-

2990、NK-3906等を挙げることができるが、

これらに限定されるものではない。

【0039】また、スチリル系色素の具体例として、

2-[[2-(4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチニ

ル]-3-メチルベンゾリウム ヨーヅト、2-[[2-

[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチニル]-1-

エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

エチニル]-1-エチルチン]エチニル]エチニル]エチニル

【0050】＜実施例2＞4＞実施例1のイオン性色素増感剤であるシアニン色素「NK-2125」日本感光色素研究所製の代わりに、それぞれスクリウム色素「NK-3905」日本感光色素研究所製、スクリウム色素「2-〔4-（ジメチルアミノ）アクリル】-1,3-ブタジエン】-1-エチルアクト

【1,2-d】チアトリウム ヨーグット（Dye 1）、またはローグシアニン色素「3-エチル-2-〔3-エチル-5-〔2-（1-エチル-2（1H）キリニリチン）エチリチン】-4-オキソ-2-チアトリニリチン】メチル】ペンチアトリウム ヨーグット（Dye 2）を用い、それ以外は実施例1と同様にエポキシオリゴマーに色素を導入し、ホログラムを作製して回折効率を測定した。その評価結果を表1に示す。

【0051】＜比較例＞熱硬化性エポキシオリゴマー（商品名「エビコート1007」油化シェルエポキシ社製）100重量部、トリエチレングリコールジブタリレート50重量部及びジブタニルヨードニウムヘキサフルオロアスファート10重量部、スクリウム系色素「NK-3905」日本感光色素研究所製50重量部を2-ブタノール100重量部に混合溶解したものを感光液とした。この感光液を厚さが約15μmになるようにフトリターを用いてガラス基板に塗布し感光層を形成したが、加熱乾燥したところ、スクリウム系色素「NK-3905」が2-ブタノールにほとんど溶解しな

った。【表1】  
【0052】  
【0053】＜実施例5＞熱硬化性エポキシオリゴマー（商品名「エビコート1007」油化シェルエポキシ社製）100g、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得た。これをN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得る操作を数回行い、精製した。

【0054】このポリマー100重量部、モノマー（商品名「ビスコート#192」大阪有機化学工業社製）50重量部及びジブタニルヨードニウムヘキサフルオロアスファート10重量部を2-ブタノール100重量部に混合溶解したものを感光液とした。この感光液を、乾燥膜厚が約15μmになるようにフトリターを用いて

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
NK-2150	NK-3905	Dye 1	Dye 2
5.0	5.0	8.0	8.0
8.2	8.5	8.9	8.1
増感色素 (D)	増感色素 (D)	増感色素 (D)	増感色素 (D)
回折効率 (%)	回折効率 (%)	回折効率 (%)	回折効率 (%)

ノール中に沈殿させ、目的のイオン性解離基（ここではカルボキシ基）を有するエポキシオリゴマーを得た。

このイオン性解離基を有するエポキシオリゴマー20g及びシアニン色素（商品名「NK-2125」日本感光色素研究所製）0.1gをDMF 50mlに溶解し、40℃で3時間攪拌した。放冷後、この溶液をメタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得た。これをN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得る操作を数回行い、精製した。

【0047】このポリマー100重量部、トリエチレングリコールジブタリレート50重量部及びジブタニルヨードニウムヘキサフルオロアスファート10重量部を2-ブタノール100重量部に混合溶解したものを感光液とした。この感光液を、乾燥膜厚が約15μmになるようにフトリターを用いてガラス基板に塗布、乾燥し感光層を形成した。その後、感光層上にポリビニルアルコール（PVA）膜で覆い、ホログラム記録用媒体を作製した。

【0048】ホログラム記録用媒体を、図2に示すホログラム撮影用の二光束光学系により光源としてフトリターを用いて露光しホログラム画像を形成した後、100℃で30分加熱処理を行っ

た。【0049】得られたホログラムの回折効率は、日本分光工業（株）製の分光光度計により測定した。この分光光度計は、幅3mmのアリットを有したフトリターメーターを、試料を中心とした半径20cmの円周上に設置できるものである。測定条件は幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず

に直接入射光を受光したときの比を回折効率とした。\*  
【0053】＜実施例5＞熱硬化性エポキシオリゴマー（商品名「エビコート1007」油化シェルエポキシ社製）100g、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得た。これをN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得る操作を数回行い、精製した。

【0054】このポリマー100重量部、モノマー（商品名「ビスコート#192」大阪有機化学工業社製）50重量部及びジブタニルヨードニウムヘキサフルオロアスファート10重量部を2-ブタノール100重量部に混合溶解したものを感光液とした。この感光液を、乾燥膜厚が約15μmになるようにフトリターを用いて

ガラス基板に塗布、乾燥し感光層を形成した。その後、感光層上をポリビニルアルコール(PVA)膜で覆い、ホログラム記録用媒体を作製した。実施例1と同様に回折効率を測定した。その評価結果を表2に示す。

【0055】<実施例6-9>実施例5のシアニン色素(商品名「NK-529」日本感光色素研究所社製)の代わりに、それぞれシアニン色素(商品名「NK-138」日本感光色素研究所社製)、スチリリウム系色素(商品名「NK-3912」日本感光色素研究所社製)を調製し、実施例1-5と同様にホログラムを作製して回折効率を測定した。その評価結果を表2に示す。

【0056】<実施例10>実施例9のシアニン色素(商品名「NK-3912」日本感光色素研究所社製)を調製し、実施例1-5と同様にホログラムを作製して回折効率を測定した。その評価結果を表2に示す。

【表2】<実施例9-10>実施例9のシアニン色素(商品名「NK-3912」日本感光色素研究所社製)を調製し、実施例1-5と同様にホログラムを作製して回折効率を測定した。その評価結果を表2に示す。

実施例	増感色素(D)	露光量(mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率(%)
実施例9	Dye 4	5.0	8.2
実施例8	Dye 3	5.0	8.7
実施例7	NK-3912	5.0	8.1
実施例6	NK-138	5.0	8.4
実施例5	NK-529	5.0	8.6

\*ルキニンウム ヨーシト(Dye 3)、またはスチリル系色素「2-[[3-アシル-5-[[2-(1-エチル-4(1H)-キノリニル)エチル]オキシ]メチル]-3-エチル-4,5-ジフェニル]プロピル]メチル」(Dye 4)を用いる以外は実施例1から実施例5と同様に各種色素を担持したエポキシオリゴマーを調製し、実施例1-5と同様にホログラムを作製して回折効率を測定した。その評価結果を表2に示す。

【0057】<実施例10>熱硬化性エポキシオリゴマー(商品名「エポコートZ1413」東都化成社製)100g、N,N-ジメチルホルムアミドDMF 200gに溶解し、2-アロモエチルアミン10gとNaOH 5gを水50mlに溶かして加えた。これを100℃で5時間反

応させた後、冷却した。これを水中に注ぎ沈殿させ、目的のイオン性解離基(ここではアミノ基)を有するエポキシオリゴマーを得た。このイオン性解離基を有するエポキシオリゴマー20g及び(チオ)キサンチン系色素「エリスロシンB」0.1gをDMF 50mlに溶解し、40℃で3時間攪拌した。放冷後、この溶液をメタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得た。これをN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノールに注ぎ、着色したエポキシオリゴマーを得る操作を数回行い、精製した。

【0058】このホリマー100重量部、モノマー(商※)【0060】<実施例11>実施例10のイオン性色素増感剤である(チオ)キサンチン系色素「エリスロシンB」の代わりに「ローアベンガル」を用いる以外は、実施例10と同様に感光液を調製し、ホログラムを作製した。その結果を表3に示す。

実施例	増感色素(D)	露光量(mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率(%)
実施例10	エリスロシンB	8.0	8.1
実施例11	ローアベンガル	8.0	8.4

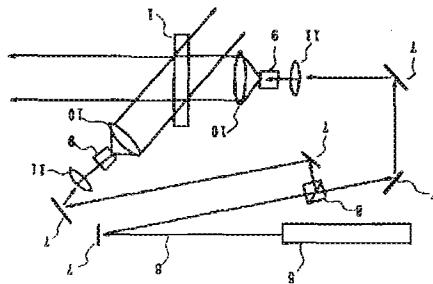
【0061】実施例1-11のホログラムは25℃、60%RHで180日間及び150℃で10時間の環境下に放置しても回折効率の低下は認められなかった。

【0062】<発明の効果>(A)溶解可溶性で単位構造中にグリニル基及びイオン性解離基を各々少なくとも1個以上有するカチオン重合可能な熱硬化性エポキシオリゴマーと、(B)常温、常圧で液体かつ常圧で沸点が100℃以上であるラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ以上有する脂肪族モノマーと、(C)★50特性を示すホログラム記録材料であり、これを用いた耐

★化学作用放射線に露光されるとラジカル重合を活性化させるラジカル種及びカチオン重合を活性化させるアミン・スチン酸もしくはルイス酸を発生する光増感剤、(D)光増感剤を可視光領域にて増感可能なイオン性色素増感剤からなるホログラム記録材料において、イオン性色素増感剤(D)が、熱硬化性エポキシオリゴマーの構造中にイオン結合で担持されていることにより、増感剤効率の向上、増感剤の揮発防止、ホログラム記録材料の高感度化および高解像度化や化学的安定化など優れた特性を示すホログラム記録材料であり、これを用いた耐



【図1】



【図2】

1 ホログラム記録用媒体

【符号の説明】

略図である。

【図2】ホログラム撮影用の二光束光学系を説明する概

略図である。

【図1】本発明のホログラム記録材料からなるホログラ

ムの構成を説明する概略図である。

【図面の簡単な説明】

可能なホログラム記録用媒体を提供できる。

明性などのホログラム特性値が良好なホログラムが作製

候性及び保存安定性に優れ、かつ解像度、回折効率、透

10 11 レンズ

9 レンズ

8 スペリシタルフィルター

7 ビームスプリッター

6 ミラー

5 レーザ光

4 レーザ

3 保護層

2 感光層

1 基板

17

(10)

特開平11-161140

18

**Disclaimer:** This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 23:50:48 JST 10/21/2011

Dictionary: Last updated 09/09/2011 / Priority: 1. Chemistry / 2. Medical/Pharmaceutical sciences / 3. Electronic engineering

## CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

### [Claim(s)]

[Claim 1](A) Thermosetting epoxy oligomer which has respectively a glycidyl group and at least one or more ionicity dissociable groups in unit structures by solvent solubility and in which cationic polymerization is possible.

(B) Ordinary temperature, a photopolymerization nature compound which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds whose boiling points it is a fluid in ordinary pressure, and are not less than 100 \*\* in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible.  
(C) A photoinitiator which generates Broensted acid or Lewis acid which activates radical species which will activate a radical polymerization if chemical action radiation is exposed, and cationic polymerization.

(D) It is an ionicity dye sensitizing agent in which sensitization is possible in a light range about a photoinitiator.  
It is the hologram recording material provided with the above, and said ionicity dye sensitizing agent (D) is supported with an ionic bond in a structure of thermosetting epoxy oligomer.

[Claim 2]The hologram recording material according to claim 1 in which said thermosetting epoxy oligomer (A) is 400 or more weight per epoxy equivalents, and is characterized by being a solid in ordinary temperature ordinary pressure.

[Claim 3]The hologram recording material according to claim 1 or 2, wherein said thermosetting epoxy oligomer (A) is non-aromatic thermosetting epoxy oligomer.  
[Claim 4]The hologram recording material according to claim 1 or 2, wherein said thermosetting epoxy oligomer (A) is bisphenol A type epoxy oligomer.

[Claim 5]The hologram recording material according to any one of claims 1 to 4, wherein said photoinitiator (C) is aromatic onium salt, an iron arene complex, or a triazine compound.  
[Claim 6]The hologram recording material according to any one of claims 1 to 4, wherein said photoinitiator (C) is diaryliodonium salt.

[Claim 7]The hologram recording material according to any one of claims 1 to 6, wherein said ionicity dye sensitizing agent (D) is cyanine dye.  
[Claim 8]The hologram recording material according to any one of claims 1 to 6, wherein said ionicity dye sensitizing agent (D) is a squarylium system pigment.  
[Claim 9]The hologram recording material according to any one of claims 1 to 6, wherein said ionicity dye sensitizing agent (D) is a xanthene dye (thio).

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention starts the hologram recording material used for volume phase

type hologram formation, and it is high sensitivity to visible light especially argon laser radiation, or electron rays. It is related with a hologram recording material to excel in weatherability and preservation stability furthermore, and for hologram characteristics values, such as resolution, diffraction efficiency, and transparency, provide a good hologram.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, since regeneration of three-dimensional stereoscopic films is possible for a hologram, it is used for covers, such as books and a magazine, the POP display, the gift, etc. from the outstanding design nature and the ornament effect. Since it can say that a hologram is equivalent to the information on a submicron unit, it is used for the mark for forgery prevention, such as negotiable securities and a credit card, etc. Since especially the volume phase type hologram can modulate a phase, without absorbing the light beam which passes an image by forming the spatial interference fringe from which the refractive index instead of optical absorbance differs into a hologram recording medium. In recent years, the application to the hologram optical element (HOE) represented by the head up display (HUD) for automobile loading other than a display use is expected.

[0003] By the way, a volume phase type hologram recording material is exposed by high sensitivity to a laser beam with a visible oscillation wavelength, and it is required that high definition should moreover be shown. It is required that actually produced characteristics, such as diffraction efficiency of a hologram, the wavelength reproducibility of regeneration light, and a band width (regeneration light full width at half maximum), should suit the purpose of use. To the hologram recording material for HOE, diffraction efficiency with 5000-6000 spatial frequency/mm especially not less than 90%. As for the peak wavelength of 20-30 nm and regeneration wavelength, it is desirable for the full width at half maximum (band width) of regeneration light to be less than 5 nm from photography wavelength, and to excel in preservation stability over a long period of time is also needed further.

[0004] The general principle about hologram production is written in some document and the technical books of Chapter 2, for example, a "holographic display" (the volume for Junpei Tsujiuchi; Sangyo Toshio Publishing). According to these, it is put on the coherent position of two luminous flux which irradiates a recording object thing with one side of a laser beam, and can generally receive the total reflection light from it, photosensitive recording medium, for example, dry plate for photographs. Another coherent light other than the reflected light from a subject is directly irradiated by the recording medium, without hitting a subject. Object light and the light directly irradiated with the reflected light from a subject by the medium are called reference beam, and the interference fringe of a reference beam and object light is recorded as picture information. Next, if the produced hologram is observed under suitable lighting Sub-Division, the object image which the light from an illumination light source was diffracted by the hologram so that the wave face of the reflected light which reached the recording medium first from the subject on the occasion of record might be reproduced, and resembled the real image of the subject as a result will be observed in three dimensions. The hologram which enters a reference beam and object light in a recording medium from the same direction, and is formed is known as a transmission type hologram. Generally the hologram which was entered and was mutually formed from the opposite side of a recording medium on the other hand is known as a reflection type hologram. A transmission type hologram can be obtained by a publicly known method which is indicated, for example in the US, 3,506,327, B, gazette, the US, 3,894,787, B, gazette, etc. A reflection type hologram is producible by the publicly known method indicated by the US, 3,532,406, B, gazette, for example.

[0005] There are refractive-index abnormal conditions as a value which compares the hologram formed as an image. This is a value of the incident light diffracted by the diffraction grating specified from diffraction efficiency and the thickness of a recording medium namely [comparatively], when it irradiates with two luminous flux so that a medium and the angle to make become the same at a recording medium, and a diffraction grating is produced. Refractive-index abnormal conditions

are the quantitative measures of change of the refractive index produced in the exposure part of a volume type hologram and an unexposed part, i.e., the portion which light interferes and suits in slight strength, and the portion weakened mutually.

It can ask by the theoretical formula [Bell.Svt.Tech.J., 48 and 2909, . (1969)] of a KOGERRU nick (H. Kogelnik).

Compared with a transmission type hologram, it is high-resolution, namely, generally, since a reflective phase type hologram has many interference fringes formed in per mm, it is difficult to record, and it is difficult to obtain high refractive-index abnormal conditions.

[0006] Generally as a recording material of such a volume phase type hologram, the sensitive material of a bleaching treatment silver salt and a dichromic acid gelatin system has been used conventionally. The sensitive material of a dichromic acid gelatin system is a material most widely used for recording a volume phase type hologram with the high diffraction efficiency and low noise characteristics. However, this sensitive material has a short shelf life, and must be prepared to the degree which is production. In order to perform wet developing, in swelling and the contraction process of gelatin which it is needed in the case of hologram production, it is accompanied by modification of a hologram. For this reason, it also has the problem that reproducibility is bad. A silver salt sensitized material is not a sensitive material which needs complicated treatment and this can also satisfy from a viewpoint of stability and workability after record. Each of these sensitive materials had the problem of being inferior to an environmental capability-proof, for example.

[0007] On the other hand, the hologram recording material using poly-N-vinylcarbazole as a material provided with the characteristics that it should excel in an environmental capability-proof, and should have hologram recording materials, such as high resolution and high diffraction efficiency, is raised. For example, the hologram recording material which consists of an annular \*\*\*-alpha-dicarbonyl compound and a sensitizer as a cross linking agent (JP,S60-45283,A). The hologram recording material which consists of 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene anhydrous-2,3-dicarboxylic acid and a pigment (JP,S60-227280,A), The hologram recording material (JP,S60-260080,A) which consists of 2,3-norbornane dione and thioflavine, the hologram (JP,S62-123489,A) which consists of thioflavin T and iodoform, etc. are proposed. Since these hologram recording materials need wet developing too, a complicated treatment process is needed and it has the problem of being inferior to reproducibility. Since it is the sensitive material which made poly-N-vinylcarbazole base resin, it is chemical stability, and although excelled in high resolution and an environmental capability-proof, it crystallizes, and is very easy to whiten poly-N-vinylcarbazole, and the reproducibility of transparency has the problem that it will be bad and a solvent will also be restricted. Still much more improvement is desired in the sensitivity characteristic.

[0008] The optical hardening resin constituent using the photoinitiator which comprises the combination of 3-keto coumarin and diaryliodonium salt as a material which can carry out optical hardening by high sensitivity (JP,S60-88005,A), The hologram recording material (JP,H4-31590,A) which combined polymethylmethacrylate as this photopolymerization initiator and a support polymer is proposed. Since support polymer dissolved in a swelling solvent a little in expansion of dispersion in the peak wavelength of regeneration wavelength, or the half band width of peak wavelength, and the case of development in order to make an opening form by a wet process although it is chemically stable and has high resolution and high sensitivity, it had the problem that development nonuniformity occurred easily. Since many openings existed in the hologram, it had the problem of being inferior to a heat-resisting property and heat-resistant pressure nature.

[0009] The photopolymerization type hologram recording material which can produce a hologram is indicated in the US,3993485,B gazette and the US,3658526,B gazette by 1 time of a treatment process without a wet process to this problem. The former has a sensitive material of two types and, [as the 1st example] reactivity and a refractive index — things — the combination of the unsaturated ethylenic monomer and photopolymerization initiator in which two polymerizations are

possible. For example, cyclohexyl methacrylate, N — It is a photosensitive resin composition which can carry out hologram recording by consisting of vinylcarbazole and benzoin methyl ether, sandwiching this in the glass plate of two sheets, and exposing by a 2 luminous-flux optical system. The unsaturated ethylenic monomer which has a comparable refractive index as the 2nd example and which can be polymerized and the unsaturated ethylenic monomer which works as a cross linking agent when it polymerizes, And four ingredients of two monomers, the nonresponsive compound which differs in a refractive index, and a polymerization initiator, For example, butyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, 1 — It is a photosensitive resin composition which consists of phenylthiophthalene and benzoin methyl ether, and can produce a hologram like the 1st example. Even if it uses which photosensitive resin composition, the polymerization of a reactant high monomer progresses more in the portion to which the light intensity of the interference fringe made according to two luminous flux becomes strong, and. The concentration gradient of a monomer arises and a reactant high monomer diffuses a reactant low monomer or nonresponsive compound into a portion with strong light intensity again at a portion with weak light intensity. Thus, an interference fringe is recorded with the difference of a refractive index, and a volume phase type hologram is formed. [0010] However, if it is in such a conventional photosensitive resin composition for hologram record, there are the following problems. Namely, a certain amount of [a reactant low monomer] polymerization takes place, and, as for what was shown in the 1st example, high refractive-index abnormal conditions are not obtained. 1 which is a nonresponsive compound in the 2nd example — Phenylthiophthalene exists in a system as a compound of low molecular weight, and after hologram completion does not have preservation stability. Workability, such as being hard to form that it is hard to pinch to a substrate, and a thick film, since it is a mixture of low molecular weight also in which example and viscosity is low, and reproducibility — many — the problem remains. [0011] [0011]. Manufacture \*\*\*\*\* of the stable hologram which latter United States patent 3658th becomes from the hologram recording material in which the No. 6 gazette blended the ethylenic monomer and photopolymerization initiator in which photopolymerization is possible into the polymer matrix. It is shown and he is eternal volume phase type Jolo Grad by 1-time exposure of chemical action radiation. The complete exposure of the continuing chemical action radiation is fixed to the hologram formed. although the hologram recording material indicated here is \*\* to give many advantages in respect of workability, reproducibility, etc., the diffraction efficiency is low. In this hologram recording material, the range of the refractive-index abnormal conditions of the completed hologram is 0.001 to 0.003. As a result, the reconstruction image of the formed hologram has only the limited luminance. Although it is also possible to give a certain amount of luminance by thickening a hologram recording layer, This solution brings a result for which a manufacturer is made to use a lot of hologram recording materials, and when making it fix in glass laminates, such as a certain medium, for example, the head up display for mount, etc., and using, it causes trouble. The hologram formed of this should be taken notice of that decline in diffraction efficiency generally takes place by prolonged preservation. [0012] As improvement art also including the manufacturing method of the hologram recording material indicated by this US, 3658526, B gazette, the US, 4942112, B gazette, the US, 5098803, B gazette, JP, H2-3081, A, and JP, H2-3082, A are indicated. Thermoplastics, the unsaturated ethylenic monomer which can be polymerized, and a photopolymerization initiator are made into basic composition, and in order to raise refractive-index abnormal conditions, the work which gives refractive index difference to either thermoplastics or the unsaturated ethylenic monomer which can be polymerized using the compound which has an aromatic ring is carried out. However, like what is indicated in the US, 3658526, B gazette, since resin of the amount of polymers is used as binder MATORIKUSSU, the diffusibility of the monomer at the time of exposure is restricted, many light exposures are needed and high diffraction efficiency cannot be acquired. In order to improve this

point, the nonresponsive plasticizer is added, but it has a problem about the film hardness of the formed hologram by this use, and the plasticizer which is nonresponsiveness exists in a system as a compound of low molecular weight, and after hologram completion does not have preservation stability. In addition, since the carrier holding this is thermoplastics, it has a fault inferior to a heat-resisting property.

[0013] On the other hand, according to JP,H5-107999,A which is the improvement art of the above-mentioned fault, instead of the plasticizer in the above-mentioned patent, a cation pile affinity monomer and a cationic initiator are blended, and the problem by a nonresponsive plasticizer remaining after hologram formation is solved. However, since light irradiation remarkable for fixing after hologram formation is needed and the cation pile affinity monomer of low molecular weight is spread in the case of fixing, distortion arises in the formed hologram and high diffraction efficiency cannot be acquired. As well as conventional technology since the carrier holding this is thermoplastics, it has a fault inferior to a heat-resisting property. Workability, such as being hard to form that it is hard to pinch to a substrate, and a thick film as a carrier for holding, by the system which does not use thermoplastics, since viscosity is low, and reproducibility — many — the problem remains.

[0014] The photosensitive resin composition for hologram record which consists of an epoxy resin, a radical polymerization nature unsaturated ethylenic monomer, and an optical radical polymerization agent is indicated by JP,H5-94014,A. As long as an working example is seen, two kinds of epoxy resins are used, but in order to require the complicated work of performing a radical polymerization and cationic polymerization with the light of a separate wavelength band when an ultraviolet curing nature epoxy resin is used, and to prepare the diffusibility of a monomer, fine tuning of raising viscosity according to pre-exposure is needed, and workability and reproducibility are difficult. Workability is very bad in order for hardening of the epoxy resin for fixing to take remarkable ultraviolet curing and heat time, when thermoset epoxy resin and a curing agent are used. In addition, high diffraction efficiency cannot be acquired in the improvement art indicated here. In this way, the necessity over the photopolymerization type hologram recording material in which it was improved for hologram record, and the optical element using it exists.

[0015] In consideration of this point, the common No. 261640 [seven to ] gazette is indicated as a hologram recording material improved further. According to the above-mentioned patent, it consists of combination of solid epoxy oligomer and an ethylenic monomer by ordinary temperature ordinary pressure, and the hologram recording material excellent in the resistance to environment, especially the heat-resisting property is indicated.

[0016] By the way, although the photopolymer various type is put in practical use now, the photopolymer of a cinnamate system is photoresist which is developed most for many years and used for production of a printed circuit etc. still now. On the other hand, optical hardening type printing ink, a solder resist, a dry film, etc. are various, and oligomer and polymer of acrylic are used. As for these, in any case, the sensitivity in non-sensitization status is low, and, respectively, As an effective sensitizer of a cinnamon acid ester system, 5-nitroacenaphthene, N-acetyl-4-nitro-1-naphthylamine, PIKURAMIDO, etc. are added, and benzoin, ketals, and anthraquinone are added as a photopolymerization initiator of acrylic. However, in the application process of a photopolymer, and a prebaking stage (further postbake process), a low-molecular sensitizer and a stabilizer may ooze out on the polymer film surface, and may sublimate during the air further. In the solder resist and other surface coating materials after paint film hardening, a photopolymerization initiator unreacted during the use may deposit on the surface, such a phenomenon not only reducing the sensitivity of a photopolymer, and the reproducibility of workability, but imitating aggravation of work environment, and the fall of the reliability of parts — Lycium chinense — it becomes.

[0017] In recent years, polymerization of a sensitizer has been studied as one of the methods of solving these problems. In the photochemical reaction of an organic compound, [polymerization of a sensitizer] in [from the field of improvement in recovery, reuse, and sensitizer efficiency of

isolation of the product from the system of reaction, the simplicity of refining, and a sensitizer [a photopolymer, in the application to the polymeric material [viewpoint / of the prevention from volatilization of a sensitizer, a raise in the sensitivity of polymer, and high-resolution] of further others, polymerizing and its practical use of the sensitizer attract attention from the Reasons of improvement in a material property, stabilization of polymer, etc. In research of the latest polymer sensitizer, it does not stop at polymerization of a simple sensitizer, but even if it compares with a low-molecular sensitizer by controlling the introductory rate or designing a reaction field, the polymer sensitizer and the system of reaction which show the outstanding sensitization effect are beginning to be found out.

[0018]

[Problem to be solved by the invention] However the hologram recording material conventionally indicated including the above-mentioned hologram recording material [it is necessary to dissolve parts for a solid presentation, such as a binder and an initiator system, and to make it uniform by parts for a fluid presentation, such as a monomer, at the time of recording-medium production for obtaining a hologram, without dissolving a binder, a monomer, and an initiator system uniformly with a suitable solvent, or using a solvent. A binder and a monomer dissolve in neither water nor alcoholic solvent, although it dissolves in a common organic solvent. On the other hand, [ionic dye including a xanthene pigment useful (thio) as a sensitizer of a photoinitiator] Since it is most which is solved a little to the common organic solvent which the binder and monomer of what is dissolved dissolve in water or alcoholic solvent, or cannot be solved at all, Since there is no compatibility even if adequate amount mixing of the sensitizer cannot be carried out, it has the problem that the sensitivity of the sensitized material obtained falls and it mixes them, there is a problem of condensing and depositing.

[0019] It is in this invention having perceived such a problem, and having been made, and the place made into the problem being excellent in chemical stability, for example, lightfastness, a heat-resisting property, and preservation stability, and photosensitivity providing a hologram recording material with exposure speed big high moreover.

[0020]

[Means for solving problem] This invention persons result in this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned problem.

[0021] Namely, the thermosetting epoxy oligomer to which the invention according to claim 1 has respectively a glycidyl group and at least one or more ionicity dissociable groups in unit structures by (A) solvent solubility and in which cationic polymerization is possible, By ordinary temperature and ordinary pressure, with a fluid (B) And the photopolymerization nature compound which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds whose boiling points are not less than 100 °C in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible, (C) The photoinitiator which will generate the Broensted acid or Lewis acid which activates the radical species which activate a radical polymerization, and cationic polymerization if chemical action radiation is exposed, (D) In the hologram recording material which consists a photoinitiator of an ionicity dye sensitizing agent in which sensitization is possible in a light range, a dye sensitizing agent (D) is the hologram recording material currently supporting with the ionic bond in the structure of thermosetting epoxy oligomer. [0022] The hologram recording material according to claim 2 is characterized by thermosetting epoxy oligomers (A's) being 400 or more weight per epoxy equivalents, and being a solid in ordinary temperature ordinary pressure based on the invention of Claim 1.

[0023] The hologram recording material according to claim 3 is characterized by thermosetting epoxy oligomer (A) being non-aromatic thermosetting epoxy oligomer based on an invention of Claim 1 or either of 2.

[0024] The hologram recording material according to claim 4 is characterized by thermosetting epoxy oligomer (A) being bisphenol A type epoxy oligomer based on an invention of Claim 1 or either of 2.

[0025] The hologram recording material according to claim 5 is characterized by a photoinitiator (C)

being aromatic onium salt, an iron arene complex, or a triazine compound based on one invention of the Claims 1-4.

[0026] The hologram recording material according to claim 6 is characterized by a photoinitiator (C) being diaryliodonium salt based on one invention of the Claims 1-4.

[0027] The hologram recording material according to claim 7 is characterized by an ionicity dye sensitizing agent (D) being cyanine dye based on one invention of the Claims 1-6.

[0028] The hologram recording material according to claim 8 is characterized by an ionicity dye sensitizing agent (D) being a squarylium system pigment based on one invention of the Claims 1-6.

[0029] The hologram recording material according to claim 9 is characterized by an ionicity dye sensitizing agent (D) being a xanthene dye (thio) based on one invention of the Claims 1-6.

[0030]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, this invention is explained in detail. Drawing 1 is a schematic diagram explaining the composition of the medium 1 for hologram record which consists of a hologram recording material of this invention, and drawing 2 is an approximate account figure explaining the 2 luminous-flux optical system for hologram photography.

[0031] The thermosetting epoxy oligomer which has respectively a glycidyl group and at least one or more ionicity dissociable groups in unit structures by the component (A) solvent solubility used by this invention and in which cationic polymerization is possible can be obtained by introducing an ionicity dissociable group into usual thermosetting epoxy oligomer. [as this usual thermosetting epoxy oligomer] For example, bisphenol A and bisphenol A D, bisphenol B, Bisphenol A F, the bisphenol S, bromo-sized bisphenol A. It is manufactured by the condensation reaction of various bisphenol compounds, such as \*\*\*\* bisphenol A and \*\*\*\* bisphenol A D, the \*\*\*\* bisphenol B, the \*\*\*\* bisphenol S, \*\*\*\* bisphenol A F, and formation of a \*\*\*\* bromo, and epichlorohydrin. If it is considered as an example and a commercial item is mentioned, Araldite6071, 6084, 6097 and 6099 (CIBA), Dow661, 664, 667 (Dow), [Epicote 1001, 1002, 1004, 1007, 1009, 1010 and 1100L (oil recovery shell epoxy company),] Although there are Chemical, YDB 500, 406, 408, and 412 and ZX1417, 1413, ST5100, 5080 (Tohto Kasei Co., Ltd), EBPS-300 (Nippon Kayaku Co., Ltd), etc., it is not limited to these. It can also use in two or more sorts of combination, such as this.

[0032] As an ionicity dissociable group, although a carboxyl group, a sulfone group, an amino group, a phosphonium salt residue, a sulfonium salt residue, various metal ion content groups, etc. can be mentioned, it is not limited to these. The method of introducing these ionicity dissociable groups into the above-mentioned epoxy oligomer can be acquired by the reaction of the compound and epoxy oligomer which have an ionicity dissociable group.

[0033] As a photopolymerization nature compound which is used by this invention and in which a component (B) radical polymerization is possible, at least one or more unsaturated bonds of ethylene nature may be included in a structural unit, a polyfunctional vinyl monomer other than the vinyl monomer which is one organic functions may be included, and they may be these mixtures. Specifically Acrylic acid (meta), itaconic acid, maleic acid, acrylamide (meta), [high boiling point vinyl monomers, such as diacetone acrylamide and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, and a pan] An

aliphatic series polyhydroxy compound, for example, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, tripropylene glycol, a tetrapropylene glycol, Neopentyl glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-Decan diol, or poly(meta) acrylic ester, such as trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol, and mannitol. Or as for mono-\*\*\*\*, such as an alicyclic polyhydroxy compound, for example, JISHIKURRO pentanol, JISHIKURRO pen tenor, and tricyclodecanedimethylol, (meta) acrylic ester is mentioned. Preferably, although polyethylene glycol di(meta)acrylate or polypropylene glycol di(meta)acrylate can be mentioned, it is not limited to these.

[0034] [as a photoinitiator which generates the Broensted acid or Lewis acid which activates the radical species which will activate a radical polymerization if the component (C) chemical action radiation of this invention is exposed, and cationic polymerization] J. Photopol. Sci. Technol., 2, the

compound indicated to 283 (1989), for example, an iron arene complex and thoria — diaryliodonium salt is especially preferred although ROGENO methylation s-triazine, iodonium salt, a sulfonium salt, a diazonium salt, a seleno NIUMU salt arsonium salt, etc. can be mentioned. [as an example of the diaryliodonium salt used by this invention] Macromolecules, 10, a compound given in 1307(1977). For example, diphenyliodonium, ditolyl iodonium, phenyl (p-anisyl) iodonium, Bis(m-nitrophenyl) iodonium, bis(p-tert-butylphenyl)iodonium, Although chloride of iodonium, such as bis(p-chlorophenyl)iodonium, bromide or Howe fluoride salt, a hexafluorophosphate salt, a hexafluoroarsenate salt, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0035] The component (D) photoinitiator of this invention can be mentioned for a xanthene dye (thio), cyanine dye, a squarylium system pigment, a styryl system pigment, loader cyanine dye, etc. as an ionic dissociation nature dye sensitizing agent in which sensitization is possible in a light range.

[0036] As an example of a xanthene dye (thio), first, the rhodamine 110, the rhodamine 123, rhodamine 6G, The rhodamine 116, rhodamine B, the rhodamine 19, fluoresceine, Eosine, erythrosine, a rose bengal, the acridine red 3B, Although the pyronin G, rhodamine SHARURAHAG, the C.I. basic red 1, the rosin 2G, the rhodamine 4G, the C.I. basic violet 10, the rhodamine 120F, the C.I. acid red 52, the rhodamine S, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0037] [as an example of cyanine dye] NK-863 by a Japanese sensitizing dye laboratory company, NK-3989, NK-719, NK-85, NK-1046, NK-723, NK-1538, NK-2203, NK-1952, NK-1420, NK-2610, NK-76, NK-382, NK-1056, . [ NK-616, NK-716, NK-5, NK-138, NK-741, NK-1836, NK-3988, NK-322, NK-2764, NK-3620, NK-3962, NK-3618, NK-1210, NK-2150, and NK-734 grade ] Although it can mention, it is not limited to these.

[0038] Although NK-3912 by a Japanese sensitizing dye laboratory company, NK-3892, NK-3905, NK-2848, NK-2990, and NK-3906 grade can be mentioned as an example of a squarylium system pigment, it is not limited to these.

[0039] As an example of a styryl system pigment, it is 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-3-methylbenzoylRUMU, YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-1-ethylnaphth [ 1,2-[d] thia ZORIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-1,3,3-bird methyl-3H-yne DORIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-3-ethylbenzo selena ZORIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-3-ethylbenzo thia ZORIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl] pyridium YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-1-ethylquinolinium YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylnaphth [ 1,2-[d] thia ZORIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethyl chlll kino RIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl]-1,3-butadienyl]-3-ethylbenzo thia ZORIMU YOJITO, 4-[4-[4-(dimethylamino) phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethyl kino RIMU YOJITO, 2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl] ethynyl]-1-ethyl kino RIMU Although YOJITO etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0040] Furthermore, [ as an example of loader cyanine dye ] 2-[2-[3-allyl-5-[2-(5,6-dimethyl-3-propyl-2(3H)-benzothia ZORIRIDEN) ethylidene]-4-oxo 2-thia ZORIJINIRIDEN] methyl]-3-ethyl-4,5-diphenylthia ZORIMU YOJITO, 3-ethyl-2-[3-ethyl-5-[2-(1-ethyl-4(1H)-quinolinylidene) ethylidene]-4-oxo 2-thia ZORIJINIRIDEN] methyl] benzokISAZORIMU Bromide, 3-ethyl-2-[3-ethyl-5-[2-(1-ethyl-2(1H)-quinolinylidene) ethylidene]-4-oxo 2-thia ZORIJINIRIDEN] methyl] benzothia ZORIMU YOJITO, 2-[3-allyl-5-[2-(1-ethyl-4(1H)-quinolinylidene) ethylidene]-4-oxo 2-thia ZORIJINIRIDEN] methyl]-3-ethyl-4,5-diphenylthia ZORIMU Although bromide etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0041] thus by making thermosetting epoxy oligomer which is a binder support an ionicity dye sensitizing agent according to this invention ] The compatibility over epoxy oligomer of this ionicity dye sensitizing agent, a monomer, a solvent, etc. can go up, and high sensitivity—ization of much more hologram recording material can be attained.

[0042] Furthermore, additives, such as thermal-polymerization inhibitor, a chain transfer agent, and an antioxidant, can also be added to the hologram recording material of this invention if needed.

[0043] The sensitizing solution which chose each of these above-mentioned components suitably, and the substrates 2, such as a glass plate, a polycarbonate plate, a polymethylmethacrylate board, and a polyester film, and produces the medium 1 for hologram record using publicly known coating means, such as a roll coater and burr KOTA. At this time, the protective layer 4 may be formed as an oxygen obliteration film on the photosensitive layer 3. Films, glass, etc., such as what is equivalent to the above-mentioned substrate 2 or polyolefine, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl alcohol, or polyethylene terephthalate, can be used for the protective layer 4, for example. When applying a sensitizing solution, it may dilute with a suitable solvent if needed, but desiccation is required after applying on a substrate in that case.

[0044] Drawing 2 is a schematic diagram explaining the 2 luminous-flux optical system for reflection type hologram photography, and the laser beam 6 oscillated from the laser 5 is irradiated by the medium 1 for hologram record which consists of a hologram recording material of this invention via the mirror 7, the beam splitter 8, the SUPRISARU filter 9, and the lens 10. Although this invention does not carry out detailed explanation and illustration, it is possible similarly about production of a transmission type hologram, and the transmission type hologram which has hologram characteristics outstanding by this can be obtained.

[0045] As a light source suitable for the hologram recording material of this invention, although a helium cadmium laser, argon laser, a krypton laser, He Ne laser, etc. can be used, it is not limited to this.

[0046] Hereafter, a concrete working example explains this invention still in detail.

It dissolved in 100 g of the <working-example 1> thermosetting epoxy oligomer (made by a trade name "Epicat 1007" oil recovery shell epoxy company), and 200 g of N, N dimethylformamide, and 7 g of succinic anhydride and pyridine were added, and it agitated until it became uniform. It heated at 60 more \*\* for 2 hours. It was made to precipitate after radiational cooling and in methanol, and the epoxy oligomer which has the target ionicity dissociable group (here carboxyl group) was obtained. 20g of epoxy oligomer and 0.1 g of cyanine dye (made by a trade name "NK-2125" Japan sensitizing dye laboratory company) which have this ionicity dissociable group were dissolved in DMF50ml, and it agitated at 40 \*\* for 3 hours. Methanol was filled with this solution after radiational cooling, and epoxy colored oligomer was obtained. This was dissolved in N, N dimethylformamide, and operation of obtaining the epoxy oligomer which flowed into methanol and colored it was performed several times, and was refined.

[0047] What carried out the mixture solution of this polymer 100 weight section, triethylene-glycol-diarylate 50 weight section, and the diphenyliodonium hexafluorophosphate 10 weight section to 2-butanone 100 weight section was used as the sensitizing solution. Applicator was used, it applied and dried to the glass substrate, and the photosensitive layer was formed so that dry membrane thickness might be set to about 15 micrometers in this sensitizing solution. Then, the photosensitive layer top was covered by the polyvinyl alcohol (PVA) film, and the medium for hologram record was produced.

[0048] After exposing the medium for hologram record according to the 2 luminous-flux optical system for hologram photography shown in drawing 2, using a krypton laser (647.1 nm) as a light source and forming a hologram picture, heat-treatment was performed at 100 \*\* for 30 minutes.

[0049] The diffraction efficiency of the obtained hologram was measured with the spectrophotometer made from Jasco Industry. This spectrophotometer can install a photograph multi-meter with a 3-mm-wide slit on the circumference with a radius [ centering on a sample ] of 20 cm. Measurement conditions entered the 0.3-mm-wide monochromatic light into the sample at the angle of 45 degrees, and detected the diffraction light from a sample. The ratio of the biggest value and the time

of receiving direct incident light, without placing a sample made into diffraction efficiency except specular reflection light. The evaluation result is shown in Table 1.

[0050] Instead of the cyanine dye "NK-2125" Japan sensitizing dye laboratory company make which is an ionicity dye sensitizing agent of the <working-example 2-4> working example 1] Respectively Squarylium system pigment "NK-3905" Japan sensitizing dye laboratory company make. A styryl system pigment "2-[2-[4-(dimethylamino) phenyl]-1,3-butadienyl]-1-ethylnaphth [1,2-] [d] this ZORUMU YOJITO" (Dye1), or -- a loader -- cyanine dye -- -- three -- ethyl- -- two -- [ -- three -- ethyl- -- five -- [ -- two -- (1-ethyl-2(1H)-quinolinyldiene) -- ethylidene --] -- 4-oxo -- two -- thia -- ZORJINIRIDEN --] -- methyl --] -- benzo -- thia -- ZORJUMU -- -- YOJITO -- " (Dye2) -- using. Except it, the pigment was introduced into epoxy oligomer like the working example 1, the hologram was produced, and diffraction efficiency was measured. The evaluation result is shown in Table 1.

[0051]<Comparative example> thermosetting epoxy oligomer (made by trade name "Epicat 1007" oil recovery shell epoxy company) 100 weight section, What carried out the mixture solution of triethylene-glycol-diacylate 50 weight section and diphenyliodonium hexafluorophosphate 10 weight section, and the squarylium system pigment "NK-3905" Japan sensitizing dye laboratory company make 50 weight sections to 2-butanone 100 weight section was used as the sensitizing solution. Although this sensitizing solution was applied to the glass substrate using applicator so that thickness might be set to about 15 micrometers, and the photosensitive layer was formed, since the squarylium system pigment "NK-3905" hardly dissolved in 2-butanone when stoving is carried out, hologram production by a visible light laser was not completed.

Table 1

増感色素 (D)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率 (%)
実施例 1	NK-2150	50
実施例 2	NK-3905	50
実施例 3	Dye1	80
実施例 4	Dye2	80

[0053] It dissolved in 100 g of the <working-example 5> thermosetting epoxy oligomer (made by the trade name "Epicat 1007" oil recovery shell epoxy company), and 200 g of N, N dimethylformamide, and 2-bromoethane sulfone sodium 10g and NaOH5g were melted and added to 50 ml of water. It cooled, after making this react at 100 \*\* at 5:00. This is poured out underwater, and was settled and the epoxy oligomer which has the target ionicity dissociable group (here sulfonic group) was obtained. 20g of epoxy oligomer and 0.1 g of cyanine dye (made by a trade name "NK-529" Japan sensitizing dye laboratory company) which have this ionicity dissociable group were dissolved in DMF50ml, and it agitated at 40 \*\* for 3 hours. Methanol was filled with this solution after radiational cooling, and epoxy colored oligomer was obtained. This was dissolved in N, N dimethylformamide, and operation of obtaining the epoxy oligomer which flowed into methanol and colored it was performed several times, and was refined.

[0054] What carried out the mixture solution of this polymer 100 weight section, monomer (made by trade name "screw coat #192" OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD.) 50 weight section, and the diphenyliodonium hexafluorophosphate 10 weight section to 2-butanone 100 weight section, was used as the sensitizing solution. Applicator was used, it applied and dried to the glass substrate, and the photosensitive layer was formed so that dry membrane thickness might be set to about 15 micrometers in this sensitizing solution. Then, the photosensitive layer top was covered by the polyvinyl alcohol (PVA) film, and the medium for hologram record was produced. Diffraction efficiency was measured like the working example 1. The evaluation result is shown in Table 2.

[0055] instead of the cyanine dye (made by a trade name "NK-529" Japan sensitizing dye laboratory company) of the <working-example 6-9> working example 5] Respectively Cyanine dye (made by a trade name "NK-138" Japan sensitizing dye laboratory company), A squarylium system pigment (made by a trade name "NK-3912" Japan sensitizing dye laboratory company), A styryl system pigment "4-[4-(4-(dimethylamino) phenyl)-1,3-butadienyl]-1-ethyl kino RUMU YOJITO" (Dye3), or -- styryl -- a system -- "two -- [--- three -- allyl- --- five -- two -- (1-ethyl-4(1H)-quinolinylidene) --- ethylidene ---]-4-oxo --- thia --- ZORIJINIRIDEN ---] --- methyl ---]-3-ethyl- --- 4,5 - diphenyl --- thia --- ZORIMU --- bromide ---" (Dye4). Except using, the epoxy oligomer which supported various pigments like the working example 5 from the working example 1 was prepared, the hologram was produced like the working example 1-5, and diffraction efficiency was measured. The evaluation result is shown in Table 2.

[0056] [Table 2]

増感色素 (D)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率 (%)
実施例 5	NK-529	5.0
実施例 6	NK-138	5.0
実施例 7	NK-3912	5.0
実施例 8	Dye3	5.0
実施例 9	Dye4	5.0

[0057] It dissolved in 100 g of the <working-example 10> thermosetting epoxy oligomer (made by trade name "Epicat ZX1413" Tohto Kasei Co., Ltd.), and 200 g of N, N dimethylformamide, and 10 g of 2-bromo ETARU amine and NaOH5g were melted and added to 50 ml of water, it cooled, after making this react at 100 \*\* at 5:00. This is poured out under water, and was settled and the epoxy oligomer which has the target ionicity dissociable group (here amino group) was obtained. 20g of epoxy oligomer which has this ionicity dissociable group, and (thio) xanthene dye "erythrosine B" 0.1g were dissolved in DMF50ml, and it agitated at 40 \*\* for 3 hours. Methanol was filled with this solution after radiational cooling, and epoxy colored oligomer was obtained. This was dissolved in N, N dimethylformamide, and operation of obtaining the epoxy oligomer which flowed into methanol and colored it was performed several times, and was refined.

[0058] What carried out the mixture solution of this polymer 100 weight section, monomer (made by trade name "HX220" Nippon Kayaku Co., Ltd.) 50 weight section, and the diphenyliodonium hexafluorophosphate 10 weight section to 2-butanol 100 weight section was used as the sensitizing solution. Applicator was used, it applied and dried to the glass substrate, and the photosensitive layer was formed so that dry membrane thickness might be set to about 15 micrometers in this sensitizing solution. Then, the photosensitive layer top was covered by the polyvinyl alcohol (PVA) film, and the medium for hologram record was produced. Diffraction efficiency was measured like the working example 1. The evaluation result is shown in Table 3.

[0059] Except using a "rose bengal" instead of the xanthene dye "erythrosine B" which is an ionicity dye sensitizing agent of the <working-example 11> working example 10 (thio), the sensitizing solution was prepared like the working example 10, and the hologram was produced. The result is shown in Table 3.

[0060] [Table 3]

増感色素 (D)	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	回折効率 (%)
実施例 10	エリスロシンB	8.0
実施例 11	ローズベンガル	8.0

[0061] Even if it neglected the hologram of the working example 1-11 under the environment of 10 hours at 180 days and 150 \*\* by 25 \*\* and 60%RH, the decline in diffraction efficiency was not

accepted.

[0062]

[Effect of the invention](A) The thermosetting epoxy oligomer which has respectively a glycidyl group and at least one or more ionicity dissociable groups in unit structures by solvent solubility and in which cationic polymerization is possible. By ordinary temperature and ordinary pressure, with a fluid (B) And the aliphatic series monomer which has at least one or more ethylenic unsaturated bonds whose boiling points are not less than 100 \*\* in ordinary pressure, and in which a radical polymerization is possible, (C) The photoinitiator which generates the Broensted acid or Lewis acid which activates the radical species which will activate a radical polymerization if chemical action radiation is exposed, and cationic polymerization, (D) In the hologram recording material which consists a photoinitiator of an ionicity dye sensitizing agent in which sensitization is possible in a light range, [ an ionicity dye sensitizing agent (D) ] [ by being supported with the ionic bond in the structure of thermosetting epoxy oligomer ] It is a hologram recording material in which outstanding characteristics, such as improvement in sensitizer efficiency, prevention from volatilization of a sensitizer, a raise in the sensitivity of a hologram recording material and high-resolutionizing, and chemical stabilization, are shown. The medium for hologram record by which it excels in the weatherability and preservation stability using this, and hologram characteristics values, such as resolution, diffraction efficiency, and transparency, can produce a good hologram can be provided.

[Translation done.]